

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-020076

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 7/02

B32B 15/04

G09F 9/00

H01J 11/02

H01J 17/04

(21)Application number : 09-179558

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

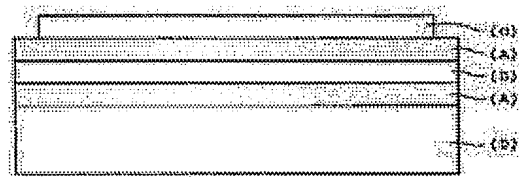
(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : KOBAYASHI MASANORI
KUDO MASANAO
YAMADA YOZO(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELD FILTER
USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film of superior environment stability, particularly of light transmission properties and electronic conductivity useful as an electromagnetic wave shield filter and also provide an electromagnetic wave shield filter using the film.

SOLUTION: A transparent conductive film is constituted of a metal film layer A composed of Ag as a main component and having the thickness of 50-200 Å; as a main component, a transparent conductive film layer B composed of a metal oxide of one kind or more and selected out of a group of In, Sn, Cd, Zn, Al and Sb and a transparent gas barrier film layer C containing a metal oxide of one kind or more selected out of a group of Mg, Ca, Al, Si, Ti, Zr and Ce to be laminated on a transparent polymer film D in the specified laminating order.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-20076

(43)公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A

7/02

1 0 4

7/02

1 0 4

15/04

15/04

Z

G 0 9 F 9/00

3 0 9

G 0 9 F 9/00

3 0 9 A

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-179558

(22)出願日

平成9年(1997) 7月4日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 小林 正典

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 工藤 政尚

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 陽三

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

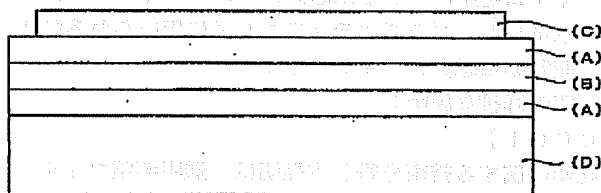
(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 透明導電フィルムおよびそれを用いた電磁波シールドフィルター

(57)【要約】

【課題】 優れた環境安定性、特に透光性と、電気伝導特性を有する透明導電フィルム、特に電磁波シールドフィルターとして有用な透明導電フィルムの提供。また、これを用いてなる電磁波シールドフィルターの提供。

【解決手段】 Agを主成分とする厚さ50Å~200Åの金属薄膜層(A)、In、Sn、Cd、Zn、AlおよびSbからなる群より選ばれた一種以上の金属の酸化物を有してなる透明導電薄膜層(B)、Mg、Ca、Al、Si、Ti、ZrおよびCeからなる群より選ばれた一種以上の金属の酸化物を有してなる透明ガスバリア薄膜層(C)が、特定の積層順で透明高分子フィルム(D)上に積層されてなる透明導電フィルム。



(A) 金属薄膜

(B) 透明導電薄膜

(C) 透明ガスバリア薄膜

(D) 透明高分子フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子フィルム上に、下記(A)層、〔下記(B)層または下記(C)層〕、下記(A)層、下記(C)層がこれらの順に4層積層された積層構造を少なくとも有する透明導電フィルム。

(A)層；Agを主成分とする厚さ50Å～200Åの金属薄膜層。

(B)層；In、Sn、Cd、Zn、AlおよびSbからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明導電薄膜層。

(C)層；Mg、Ca、Al、Si、Ti、ZrおよびCeからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明ガスバリア薄膜層。

【請求項2】 2つの(A)層のうち透明高分子フィルムから上層側にある(A)層に外部からの端子を電気的に接続し得るように、該(A)層の上面が外周縁部において露出している請求項1記載の透明導電フィルム。

【請求項3】 透明高分子フィルム上の積層構造が、(A)層、(C)層、(A)層、(C)層の順に積層されてなるものであって、両方の(C)層の外周形状が(A)層の外周形状より小さいものであり、2つの(A)層が電気的に接続されているものであり、かつ2つの(A)層のうち透明高分子フィルムから上層側にある(A)層が、外部からの端子を電気的に接続し得るものである請求項1記載の透明導電フィルム。

【請求項4】 透明高分子フィルムと積層構造の間に、(C)層を有するものである請求項1～3のいずれかに記載の透明導電フィルム。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の透明導電フィルムを用いてなる電磁波シールドフィルター。

【請求項6】 プラズマディスプレイに用いられる請求項5記載の電磁波シールドフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電フィルム、およびこれを用いたディスプレイ用の電磁波シールドフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】従来、透明導電フィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の透明高分子フィルム上に、インジウム・錫酸化物(ITO)等の透明導電膜が積層されてなるのが一般的である。ITOによる透明導電膜において、透明性と導電性はトレードオフの関係にあることが多く、表面抵抗率が低く、特に $10\Omega/\square$ 以下であり、かつ透明性の高い透明導電膜を成膜することは困難であり、さらに成膜温度条件に制限のある高分子フィルム基材上に成膜するのは困難である。

【0003】上記のような透明導電フィルムを、例えばプラズマディスプレイパネル(PDP)の電磁波シールド

フィルターとして用いる場合、PDPの内部からはグロー放電に伴う、紫外線や赤外線を含めた電磁波が放出され、周囲の電子機器のノイズになったり、使用者の健康を害する等の問題点が指摘されており、このような電磁波をPDP外部に漏らさないようなものとして機能しなくてはならない。PDPの背面および側面は筐体に公知の電磁波シールド処理を施せばよいが、パネル前面には透明なシールド材を配置する必要がある。これまでパソコン等のCRT用電磁波シールドフィルターは各種発売されているが、PDP用ではより高度な電磁波シールド性能が必要となる。つまり、このシールド材に用いる透明導電フィルムには透明性はもちろんのこと、優れた導電性(低抵抗率)が求められる。

【0004】このような要求特性を満足し得る透明導電フィルムとしてAu、Ag、Cu等の金属薄膜を積層した導電フィルムがある。例えば、膜厚が100Åから150Åの銀のスパッタリング膜をPETフィルム上に積層した透明導電フィルムは、表面抵抗率は Ω/\square と低く、光線透過率も70%前後あり、低抵抗率と高光線透過率のバランスのとれた高性能な透明導電フィルムとなる。しかし、Ag、Cu等の金属薄膜は環境安定性が悪く、高温高湿度下では、酸化が進み初期の性能が維持できなくなる。また、Auはコスト高になり、着色度も大きい。また、これらAu、Ag、Cu等の金属薄膜を透明高分子フィルム上に積層したフィルムのように、電気伝導性を優先した透明導電フィルムでは、一般に金属薄膜はその膜厚の増加に従って電気伝導性は良くなるが、光線透過率も極端に低下し、200Å以上では反射率90%以上の金属光沢を持った膜となり、また高温高湿度での安定性が極端に悪く、PDP画面前面の電磁波シールドフィルターとしては、不満足なものである。

【0005】このように、従来、プラズマディスプレイのように有害な電磁波を放出するディスプレイに適用し得る電磁波シールドフィルターを、好適に構成し得る透明導電フィルムはなかったのである。

【0006】本発明の目的は、優れた環境安定性を有し、特に透光性を維持したまま電気伝導性を改善した透明導電フィルムを提供することにある。また、該透明導電フィルムを用いてなり、特にプラズマディスプレイ用に有用な電磁波シールドフィルターを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、透明高分子フィルム上に、Agを主成分とする厚さ50Å～200Åの金属薄膜層、In、Sn、Cd、Zn、AlおよびSbからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明導電薄膜層、Mg、Ca、Al、Si、Ti、ZrおよびCeからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明ガスバリア薄膜層を特

10

20

30

40

50

定の順序で積層することにより、環境安定性（特に、高温高湿下での透明性）および電気伝導性を兼ね備えた透明導電フィルムとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、以下の通りである。

①透明高分子フィルム上に、下記（Ａ）層、〔下記（Ｂ）層または下記（Ｃ）層〕、下記（Ａ）層、下記（Ｃ）層がこれらの順に４層積層された積層構造を少なくとも有する透明導電フィルム。

（Ａ）層：Ａｇを主成分とする厚さ５０Å～２００Åの金属薄膜層。

（Ｂ）層：Ｉｎ、Ｓｎ、Ｃｄ、Ｚｎ、ＡｌおよびＳｂからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明導電薄膜層。

（Ｃ）層：Ｍｇ、Ｃａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、ＺｒおよびＣｅからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる透明ガスバリア薄膜層。

【0009】②２つの（Ａ）層のうち透明高分子フィルムから上層側にある（Ａ）層に外部からの端子を電氣的に接続し得るように、該（Ａ）層の上面が外周縁部において露出している①記載の透明導電フィルム。

【0010】③透明高分子フィルム上の積層構造が、（Ａ）層、（Ｃ）層、（Ａ）層、（Ｃ）層の順に積層されてなるものであって、両方の（Ｃ）層の外周形状が（Ａ）層の外周形状より小さいものであり、２つの（Ａ）層が電氣的に接続されているものであり、かつ２つの（Ａ）層のうち透明高分子フィルムから上層側にある（Ａ）層が、外部からの端子を電氣的に接続し得るものである①記載の透明導電フィルム。

【0011】④透明高分子フィルムと積層構造の間に、（Ｃ）層を有するものである①～③のいずれかに記載の透明導電フィルム。

【0012】⑤①～④のいずれかに記載の透明導電フィルムを用いてなる電磁波シールドフィルター。

【0013】⑥プラズマディスプレイに用いられる⑤記載の電磁波シールドフィルター。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の透明導電フィルムは、図１～４にその積層構成の例を示すように、透明高分子フィルム（Ｄ）側を下とし、その上に、（Ａ）層、（Ｂ）層または（Ｃ）層、（Ａ）層、（Ｃ）層の順に４層積層された積層構造を少なくとも有することを特徴とする。また、（Ｄ）側からの透過ガスによる（Ａ）層の劣化防止の点から、透明高分子フィルムと上記積層構造の間に（Ｃ）層を有していてもよい（図３および図４）。

【0015】具体的には、下層側から上層側へ記載するものとして（以下、同様である）、（Ｄ）／（Ａ）／（Ｂ）／（Ａ）／（Ｃ）、（Ｄ）／（Ａ）／（Ｃ）／（Ａ）／（Ｃ）、（Ｄ）／（Ｃ）／（Ａ）／（Ｂ）／（Ａ）／（Ｃ）、（Ｄ）／（Ｃ）／（Ａ）／（Ｃ）／

（Ａ）／（Ｃ）のような積層構成が挙げられる。

【0016】また、図のように該透明導電フィルムにおいて、２つの（Ａ）層のうち透明高分子フィルム（Ｄ）から上層側にある（Ａ）層に外部からの端子を電氣的に接続し得るように、該（Ａ）層の上面が外周縁部においてその一部または全部が露出していることが好ましい。さらに、図２および図４に示すように、透明高分子フィルム（Ｄ）上に積層される積層構造が、（Ａ）／（Ｃ）／（Ａ）／（Ｃ）であって、両方の（Ｃ）層の外周形状が（Ａ）層の外周形状より小さいものであり、２つの（Ａ）層のうち透明高分子フィルム（Ｄ）から上層側にある（Ａ）層が、外部からの端子を電氣的に接続し得るもの（例えば、前記のように該（Ａ）層の上面が外周縁部において露出する形態等）であることが好ましい。またさらに、上記２つの（Ａ）層が電氣的に接続されている（例えば、図２および図４のように（Ａ）層同士が外周縁部で直接積層される形態等）ことが好ましい。

【0017】かくして、２つの金属薄膜層の間に異質の透明薄膜層を設け、必要に応じて周辺部で２つの金属薄膜層を互いに電氣的に接続することで、合計膜厚が厚くなっても透光性を持たせたまま、電気伝導性を向上することができる。

【0018】本発明の透明導電フィルムの構成によって、フィルム全体としての透明性は、全光線透過率として６５％以上が達成可能である。本発明において、全光線透過率とは、ヘイズメーター（日本電色工業（株）製、NDH-1001DP）により測定されたものである。また、導電性は、最外層の（Ｃ）層を除いた状態の積層フィルムの表面抵抗率として１０Ω／□以下が達成可能である。本発明において、表面抵抗率とは、抵抗率計（三菱油化（株）製、ロレスタ・ＡＰ）を用いて測定されたものである。

【0019】本発明の透明導電フィルムに用いられる（Ａ）層、即ち金属薄膜層は、Ａｇを主成分とする薄膜であり、可視域の吸収が少なく、電気伝導性の高いものであれば特に限定されないが、全光線透過率として７０％以上、表面抵抗率が１０Ω／□以下であることが好ましい。例えば、Ａｇ薄膜あるいはＡｇと他の金属との合金からなる薄膜等が挙げられる。他の金属としては、例えばＡｕ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｉｎ、Ｐｄ、Ｐｔ等が挙げられる。中でも、合金状態が安定であることによる耐久性、導電率の向上の点から、Ａｇ－Ａｕ合金、Ａｇ－Ｃｕ合金が好ましい。また、Ａｇのマイグレーション防止の点からは、Ａｇ－Ｐｄ合金が好ましい。当該合金におけるＡｇの組成は、光学特性の点から、薄膜層中５０原子％以上、好ましくは６０原子％以上、より好ましくは７０～１００原子％の範囲である。

【0020】また、当該金属薄膜層の膜厚は５０Å～２００Åである。膜厚が５０Å未満では薄膜が不連続な島

状構造となり、電気伝導性が低く、一方200Åを超えると金属光沢の強い膜となり、反射率が急に高くなる。

【0021】金属薄膜層の成膜法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法（物理蒸着法）等の公知の方法を用いることができるが、50Å～200Åという薄い膜を安定的に成膜するためにはスパッタリング法のような高エネルギー粒子による成膜法が好ましい。特に、合金の薄膜形成の場合は、組成・膜厚の均一性の観点からスパッタリング法が好ましい。

【0022】本発明に用いられる（B）層、即ち透明導電薄膜層は、In、Sn、Cd、Zn、AlおよびSbからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物を有してなる導電性薄膜であり、全光線透過率が80%以上である。当該全光線透過率が80%未満であると、積層フィルム全体としての全光線透過率が65%を下回る傾向がある。好ましくは85～95%の範囲である。当該全光線透過率は、透明導電薄膜層の組成や膜厚等により調整することができる。

【0023】透明導電薄膜層の膜厚は、その電気伝導性の発現より、50Å以上が好ましく、より好ましくは150Å以上、さらに好ましくは200～3000Åの範囲である。透明導電薄膜の成膜法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法（物理蒸着法）、CVD法（化学蒸着法）等の高真空中での薄膜形成法等の公知の方法が用いられる。

【0024】本発明に用いられる（C）層、即ち透明ガスバリア薄膜層は、金属薄膜層の電気伝導性および透光性の低下の原因である酸化を防ぐ目的のために、酸素、水蒸気等の気体透過性の極めて低いものであればよいが、酸素透過係数としては $5\text{cc/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、水蒸気透過係数としては $5\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0025】透明ガスバリア薄膜層の具体的な構成は、Mg、Ca、Al、Si、Ti、ZrおよびCeからなる群より選ばれる一種以上の金属の酸化物薄膜を有してなる。また、該透明ガスバリア薄膜層はその全光線透過率が80%以上である。当該全光線透過率が80%未満であると、積層フィルム全体としての全光線透過率が65%を下回る傾向がある。好ましくは85～95%の範囲である。当該全光線透過率は、透明ガスバリア薄膜層の組成や膜厚等により調整することができる。

【0026】ここで、酸素透過係数は、JIS K7126に準じ、モダンコントロールズ社製酸素透過度測定装置（OX-TRAN100型）により、測定温度25℃、相対湿度0%RHにて測定されるものであり、透明ガスバリア薄膜層の組成、膜厚等により調整することができる。また、水蒸気透過係数は、JIS K7129に準じ、リッシー社製水蒸気透過度測定装置（L80-

4000型）により、測定温度40℃にて測定されるものであり、透明ガスバリア薄膜層の組成や膜厚等により調整することができる。

【0027】透明ガスバリア薄膜層の膜厚は、そのガスバリア性の発現より、100Å以上が好ましく、より好ましくは150Å以上、さらに好ましくは150～500Åの範囲である。透明ガスバリア薄膜層の成膜法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法（物理蒸着法）、CVD法（化学蒸着法）等の高真空中での薄膜形成法等の公知の方法が用いられる。ここで、（C）層の外周形状が（A）層の外周形状より小さい場合は、例えば（C）層の成膜を周辺端部の一部または全部にマスキングをかけて行い、次の層を成膜する前にマスキングを剥離して行えばよい。

【0028】本発明に用いられる透明高分子フィルムは、透明かつ成膜プロセスに耐える機械強度、耐熱性を有するものであれば特に限定されず、例えばポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリスチレン等のフィルムが挙げられる。具体的には、ポリエステル系樹脂としてはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート等が、ポリオレフィン系樹脂としては非晶質環式ポリオレフィン等が、ポリスルホン系樹脂としてはポリエーテルスルホン等が挙げられる。中でも、特性（透明性、機械強度等）と価格のバランスよりPETフィルムが好ましく用いられる。

【0029】また、該透明高分子フィルムにおける透明とは、その全光線透過率が85%以上であることを意味する。当該全光線透過率が85%未満であると、積層フィルム全体としての全光線透過率を下げる傾向がある。好ましくは87%以上、より好ましくは88～95%の範囲である。当該全光線透過率は、高分子フィルムの組成、膜厚、成膜法等により調整することができる。

【0030】当該透明高分子フィルムの厚さは50～300μmが好ましく、より好ましくは100～200μmである。

【0031】該透明高分子フィルムは、自体既知の方法により製造することができる。

【0032】また、これらの透明高分子フィルムは、その機械的特性（例えば、耐衝撃性、屈曲性等）および光学特性を損なわない程度の着色剤、紫外線吸収剤、安定剤、可塑剤、色素等の公知の添加剤を含有していてもよく、またそれらを含むコート層を公知の方法で設けてもよい。とくに、プラズマディスプレイの電磁波シールドフィルターとして用いる場合には、リモコンや赤外線通信の誤動作の原因となる近赤外線を吸収する色素を含有することが好ましい。

【0033】本発明の電磁波シールドフィルターは、上記透明導電フィルムを用いてなる。当該電磁波シールド

フィルターは、透明導電フィルム以外に、フィルターの耐衝撃性向上のためのポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の無色透明板、リモコン誤動作防止のための各種カラーフィルター（近赤外線カットフィルター）、反射率低減による画面輝度向上のための反射防止膜、フングレア処理膜、画面傷つき防止のためのハードコート膜等が付与されることが好ましい。また、グランド端子は、例えば周辺部の導電ペースト印刷や導電金属テープにより付与することができる。

【0034】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。各物性は以下のようにして測定した。

【表面抵抗率】表面抵抗率は、抵抗率計（三菱油化（株）製、ロレスタ・AP）を用いて測定した。

【0035】【全光線透過率およびヘイズ】全光線透過率およびヘイズは、ヘイズメーター（日本電色工業（株）製、NDH-1001DP）を用いて測定した。

【0036】【電磁波シールド特性】電磁波シールド特性の測定は、スペクトラムアナライザー（アドバンテスト社製、R3361A）およびシールドボックス（アドバンテスト社製、TR17301A）を用い、電界、磁界についてそれぞれ測定した。測定周波数は1MHz～1GHzで行った。

【0037】【酸素透過係数】JIS K7126に準じ、モダンコントロールズ社製酸素透過度測定装置（OX-TRAN100型）を用いて、測定温度25℃、相対湿度0%RHの雰囲気下で測定した。

【0038】【水蒸気透過係数】JIS K7129に準じ、リッシー社製水蒸気透過度測定装置（L80-4000型）を用いて、測定温度40℃で測定した。

【0039】実施例1

長さ300mm、幅210mm、厚さ188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム基板（全光線透過率92%）に、（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）をDCマグネトロンスパッタリングにより積層した。次に（B）層として200Åの酸化錫の透明導電膜（全光線透過率85%）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。さらに

（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）を前記（A）層と同様に積層した。この積層体の表面抵抗率は2 Ω/\square であった。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周

辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は55dBであった。

【0040】実施例2

長さ300mm、幅210mm、厚さ188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム基板（全光線透過率92%）に、（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）をDCマグネトロンスパッタリングにより積層した。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（B）層として200Åの酸化錫（全光線透過率85%）の透明導電膜を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。マスキングを剥がし、さらに（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）を前記（A）層と同様に積層した。この積層体の表面抵抗率は1 Ω/\square であった。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は60dBであった。

【0041】実施例3

長さ300mm、幅210mm、厚さ188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム基板（全光線透過率92%）に、（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）をDCマグネトロンスパッタリングにより積層した。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）の透明導電膜を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。マスキングを剥がし、（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）を前記（A）層と同様に積層した。この積層体の表面抵抗率は5 Ω/\square であった。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。得られた積層体の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであ

た。

【0042】実施例4

長さ300mm、幅210mm、厚さ188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム基板（全光線透過率92%）に、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。次に（A）層として、100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）をDCマグネトロンスパッタリングにより積層した。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。マスキングを剥がし、（A）層として100ÅのAg金属薄膜（全光線透過率85%）を前記（A）層と同様に積層した。この積層体の表面抵抗率は2 Ω /□であった。次に周辺部全周にわたって幅10mmのマスキングを施してから、（C）層として200Åの二酸化珪素（全光線透過率90%、酸素透過係数1cc/atm \cdot m² \cdot day、水蒸気透過係数1g/m² \cdot day）を高周波マグネトロンスパッタリングにより積層した。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

【0043】実施例5

実施例2の全ての（A）層を60ÅのAg金属薄膜（全光線透過率90%）に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は10 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は85%、ヘイズは1.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は83%、ヘイズは1.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は45dBであった。

【0044】実施例6

実施例2の全ての（A）層を175ÅのAg金属薄膜（全光線透過率75%）に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は0.5 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は67%、ヘイズは3.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は65%、ヘイズは3.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は6

5dBであった。

【0045】実施例7

実施例2の全ての（A）層を100ÅのAg-Pd合金薄膜〔Ag:Pd（原子数比）=8:2、全光線透過率85%〕に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は5 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であり、変化がなかった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

【0046】実施例8

実施例2の全ての（A）層を100ÅのAg-Au合金薄膜〔Ag:Au（原子数比）=9:1、全光線透過率85%〕に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は5 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

【0047】実施例9

実施例2の全ての（A）層を100ÅのAg-Cu合金薄膜〔Ag:Cu（原子数比）=9:1、全光線透過率85%〕に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は5 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

【0048】実施例10

実施例2の（B）層を200ÅのZnO-Al₂O₃薄膜〔ZnO:Al₂O₃（重量比）=98:2、全光線透過率85%〕に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は1 Ω /□であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は60dBであった。

【0049】実施例11

実施例2の（B）層を200ÅのSnO₂-Sb₂O₃薄膜〔SnO₂:Sb₂O₃（重量比）=95:5、全

10

20

30

40

50

光線透過率85%)に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は $1\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は60dBであった。

【0050】実施例12

実施例2の(B)層を200Åの $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 薄膜($\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (重量比)=80:20、全光線透過率85%)に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は $1\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は60dBであった。

【0051】実施例13

実施例2の(B)層を200Åの $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 薄膜($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (重量比)=90:10、全光線透過率85%)に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は $1\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は70%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は68%、ヘイズは2.2%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は60dBであった。

【0052】実施例14

実施例3の(C)層を200Åの $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 薄膜($\text{Al}:\text{Si}$ (原子数比)=30:70、全光線透過率95%、酸素透過係数 $0.5\text{cc}/\text{atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、水蒸気透過係数 $0.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)に変えた以外は実施例3と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は $5\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

【0053】実施例15

実施例3の(C)層を200Åの $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 薄膜($\text{Zr}:\text{Si}$ (原子数比)=1:1、全光線透過率95%、酸素透過係数 $0.5\text{cc}/\text{atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$

、水蒸気透過係数 $0.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)に変えた以外は実施例3と同様にして積層体を作製した。最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率は $5\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。また、周辺部のマスキングを剥がし、導電ペーストによりアース線を取り付けた。電磁波シールド特性は50dBであった。

10 【0054】比較例1

長さ300mm、幅210mm、厚さ188μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム基板(全光線透過率92%)に、100ÅのAg金属薄膜(全光線透過率85%)をDCマグネトロンスパッタリングにより積層した。得られた積層体の表面抵抗率は $5\Omega/\square$ 、全光線透過率は80%、ヘイズは1.5%であった。またこの積層体を60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の表面抵抗率は $100\Omega/\square$ 以上で、全光線透過率は50%以下、ヘイズは10%以上であり、外観的にも酸化によるAg膜の変色が見られた。

20 【0055】比較例2

実施例1の(C)層を積層しないこと以外は実施例1と同様に積層した。この積層体の表面抵抗率は $2\Omega/\square$ であった。得られた積層体の全光線透過率は75%、ヘイズは2.0%であった。60℃、95%RHの恒温恒湿槽に1000時間放置した後の全光線透過率は55%、ヘイズは10%であり、外観的にもAg膜の変色が見られた。

【0056】比較例3

30 実施例2の全ての(A)層を30ÅのAg金属薄膜(全光線透過率92%)に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。金属薄膜層が不連続な島状構造となり、十分な導電性がでなかった(最外層の二酸化珪素積層前の表面抵抗率 $\infty\Omega/\square$)。

【0057】比較例4

実施例2の全ての(A)層を300ÅのAg金属薄膜(全光線透過率2%以下)に変えた以外は実施例2と同様にして積層体を作製した。得られた積層体は、不透明な全反射膜であった(全光線透過率1%以下)。

40 【0058】

【発明の効果】本発明によれば、優れた環境安定性、特に透光性と、電気伝導特性を有する透明導電フィルムが提供できる。従って、本発明の透明導電フィルムは、電磁波シールドフィルタとして、特にプラズマディスプレイ用電磁波シールドフィルタとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明導電フィルムの構成例を示す断面図である。

50 【図2】本発明の透明導電フィルムの他の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の透明導電フィルムの他の構成例を示す断面図である。

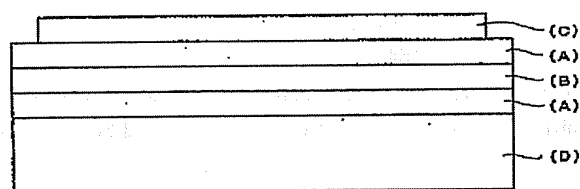
【図4】本発明の透明導電フィルムの他の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

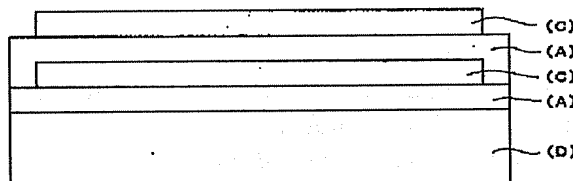
*

- (A) 金属薄膜
(B) 透明導電薄膜
(C) 透明ガスバリア薄膜
(D) 透明高分子フィルム

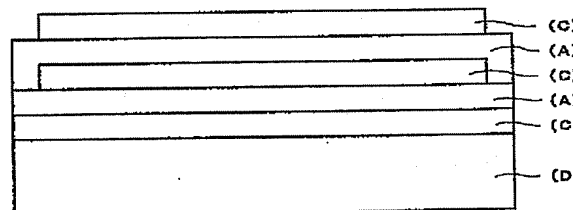
【図1】



【図2】

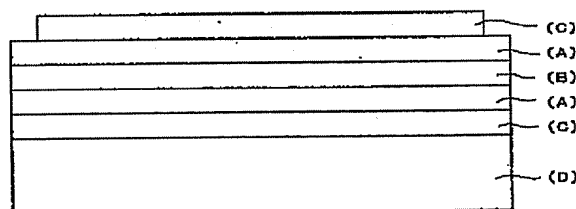


【図4】



- (A) 金属薄膜
(B) 透明導電薄膜
(C) 透明ガスバリア薄膜
(D) 透明高分子フィルム

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01J 17/04

識別記号

FI

H01J 17/04

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]On a transparent high polymer film, it is the following (A) layer, [The following (B) layer or the following (C) layer] A transparent electric conduction film on which the following (A) layer and the following (C) layer have at least the laminated structure laminated by four layers of such order.

(A) A layer; a metallic thin film layer with a thickness of 50Å - 200 Å which uses Ag as the main ingredients.

(B) A layer; a transparent electric conduction thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of In, Sn, Cd, Zn, aluminum, and Sb.

(C) A layer; a transparent gas barrier thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of Mg, Ca, aluminum, Si, Ti, Zr, and Ce.

[Claim 2]The transparent electric conduction film according to claim 1 which the upper surface of a ** (A) layer has exposed in an outer periphery part so that a terminal from the outside can electrically be connected to the (A) layer which is in the upper layer side from a transparent high polymer film between two (A) layers.

[Claim 3]A laminated structure on a transparent high polymer film The (A) layer, the (C) layer, the (A) layer, (C) Come to laminate in order of a layer and peripheral shape of both (C) layers is smaller than peripheral shape of the (A) layer, The transparent electric conduction film according to claim 1 which is that to which two (A) layers are electrically connected to and the (A) layer which is in the upper layer side from a transparent high polymer film between two (A) layers can electrically connect a terminal from the outside.

[Claim 4]A transparent high polymer film and the transparent electric conduction film according to any one of claims 1 to 3 which is what has the (C) layer between laminated structures.

[Claim 5]An electromagnetic wave shielding filter which uses the transparent electric conduction film according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 6]The electromagnetic wave shielding filter according to claim 5 used for a plasma display.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a transparent electric conduction film and the electromagnetic wave shielding filter for a display which used this.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as for a transparent electric conduction film, it is common on transparent high polymer films, such as polyethylene terephthalate (PET), to come to laminate transparent conducting films, such as an indium tin oxide (ITO). In the transparent conducting film by ITO, transparency and conductivity have a relation of a trade-off in many cases, Surface resistivity is low, especially the thing for which it is below 10ohms / **, and the high transparent conducting film of transparency is formed is difficult, and it is difficult to form membranes on the polymeric film base which has restriction in forming temperature conditions further.

[0003]When the above transparent electric conduction films are used, for example as an electromagnetic wave shielding filter of a plasma display panel (PDP), From the inside of PDP, problems, such as the electromagnetic waves including ultraviolet rays or infrared rays accompanying glow discharge being emitted, and becoming a noise of surrounding electronic equipment, or injuring a user's health, are pointed out, and it must function as what does not leak such electromagnetic waves to the PDP exterior. Although the back and the side of PDP should just perform publicly known electromagnetic wave shield processing to a case, they need to arrange a transparent shield material in a face of panel. Although electromagnetic wave shielding filters for CRT, such as a personal computer, are put [various] on the market until now, in the object for PDP, more advanced electromagnetic wave shield performance is needed. That is, the transparent electric conduction film used for this shield material is asked for the outstanding conductivity (rate of low resistance) not to mention transparency.

[0004]There is an electric conduction film which laminated metal thin films, such as Au, Ag, and Cu, as a transparent electric conduction film with which it may be satisfied of such

demand characteristics. For example, the transparent electric conduction film of surface resistivity to which thickness laminated the sputtering film of 100 to 150-Å silver on the PET film is as low as several ohms / \square , and turns into a highly efficient transparent electric conduction film on which light transmission was also able to balance those with 70% order, the rate of low resistance, and the Takamitsu line transmissivity. Metal thin films, such as Ag and Cu, have bad environmental stability, and oxidation progresses and it becomes impossible however, to maintain early performance under the degree of high-humidity/temperature. Au becomes a high cost and its degree of coloring is also large. Like the film which laminated metal thin films, such as these Au(s), Ag, and Cu, on the transparent high polymer film, with the transparent electric conduction film which gave priority to electrical conductivity, generally, although electrical conductivity becomes good according to the increase in the thickness, a metal thin film, Light transmission also falls extremely and serves as a film which had metallic luster of not less than 90% of reflectance in not less than 200Å, and the stability under high-humidity/temperature is extremely bad, and dissatisfied as an electromagnetic wave shielding filter of the front face of a PDP screen.

[0005] Thus, there was no transparent electric conduction film which can constitute suitably the electromagnetic wave shielding filter which can be applied to the display which emits harmful electromagnetic waves like a plasma display conventionally.

[0006] The purpose of this invention is to provide the transparent electric conduction film which has improved electrical conductivity having the outstanding environmental stability and maintaining especially translucency. It is in providing especially plasma displays with a useful electromagnetic wave shielding filter using this transparent electric conduction film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] A result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention persons might solve this problem, A metallic thin film layer with a thickness of 50Å - 200 Å which uses Ag as the main ingredients on a transparent high polymer film, A transparent electric conduction thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of In, Sn, Cd, Zn, aluminum, and Sb, By laminating a transparent gas barrier thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of Mg, Ca, aluminum, Si, Ti, Zr, and Ce in a specific order, It finds out becoming a transparent electric conduction film which has environmental stability (especially transparency under high-humidity/temperature), and electrical conductivity, and came to complete this invention.

[0008] That is, this invention is as follows.

** On a transparent high polymer film, it is the following (A) layer, [The following (B) layer or the following (C) layer] A transparent electric conduction film on which the following (A) layer and the following (C) layer have at least the laminated structure laminated by four layers of such order.

(A) Layer; a metallic thin film layer with a thickness of 50Å - 200 Å which uses Ag as the

main ingredients.

(B) Layer; a transparent electric conduction thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of In, Sn, Cd, Zn, aluminum, and Sb.

(C) Layer; a transparent gas barrier thin film layer which has an oxide of metal more than a kind chosen from a group which consists of Mg, Ca, aluminum, Si, Ti, Zr, and Ce.

[0009]** A transparent electric conduction film given in ** which the upper surface of a ** (A) layer has exposed in an outer periphery part so that a terminal from the outside can electrically be connected to the (A) layer which is in the upper layer side from a transparent high polymer film between two (A) layers.

[0010]A laminated structure on a transparent high polymer film ** The (A) layer, the (C) layer, the (A) layer, (C) Come to laminate in order of a layer and peripheral shape of both (C) layers is smaller than peripheral shape of the (A) layer, A transparent electric conduction film given in ** which is that to which two (A) layers are electrically connected to and the (A) layer which is in the upper layer side from a transparent high polymer film between two (A) layers can electrically connect a terminal from the outside.

[0011]** A transparent electric conduction film given in either ** which is what has the (C) layer between a transparent high polymer film and a laminated structure - **.

[0012]An electromagnetic wave shielding filter which uses a transparent electric conduction film of a description for either **** - **.

[0013]** An electromagnetic wave shielding filter given in ** used for a plasma display.

[0014]

[Embodiment of the Invention]As the example of the laminated constitution is shown in drawing 1 - 4, the transparent electric conduction film of this invention carries out the transparent high polymer film (D) side the bottom, and has at least the laminated structure laminated four layers on it in order of the (A) layer, the (B) layer or the (C) layer, the (A) layer, and the (C) layer. It may have the (C) layer between the transparent high polymer film and the above-mentioned laminated structure from a point of the deterioration prevention of the (A) layer by the penetration gas from the (D) side (drawing 3 and drawing 4).

[0015]As what is indicated from the lower layer side to the upper layer side, specifically (It is the same hereafter), (D) -- /-- laminated constitution like (A)/(B)/(A) (C) (D)/(C)/(A)/(C)/(A)/(C) is mentioned.

[0016]As shown in a figure, in this transparent electric conduction film, the thing [that all are / the upper surface of a ** (A) layer / exposed in part] is preferred in an outer periphery part so that the terminal from the outside can electrically be connected to the (A) layer which is in the upper layer side from a transparent high polymer film (D) between two (A) layers. The laminated structure laminated on a transparent high polymer film (D) as shown in drawing 2 and drawing 4, (A) -- it being /(C)/(A)/(C), and the peripheral shape of both (C) layers being smaller than the peripheral shape of the (A) layer, and, It is preferred that the (A) layers which are in the upper layer side from a transparent high polymer film (D) between two (A) layers are the things (for example, gestalt etc. which the upper surface of a

** (A) layer exposes in an outer periphery part as mentioned above) which can electrically connect the terminal from the outside. The things (for example, gestalt etc. to which direct lamination of the (A) layers is carried out like drawing 2 and drawing 4 in an outer periphery part) for which the two above-mentioned (A) layers are electrically connected are preferred. [0017]A heterogeneous transparent thin film layer is provided between two metallic thin film layers in this way, and electrical conductivity can be improved by electrically connecting two metallic thin film layers mutually by a periphery if needed, giving translucency, even if sum total thickness became thick.

[0018]By composition of the transparent electric conduction film of this invention, not less than 65% can attain the transparency as the whole film as total light transmittance. In this invention, it is measured by the hazemeter (the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make, NDH-1001DP) with total light transmittance. Below 10ohms / ** can attain conductivity as surface resistivity of the laminated film of the state except the (C) layer of the outermost layer. In this invention, it is measured with surface resistivity using a resistivity meter (the Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make, RORESUTA and AP).

[0019]It is a thin film which uses Ag as the main ingredients, there is little absorption of a visible range, especially if the electrical conductivity of the (A) layer used for the transparent electric conduction film of this invention, i.e., a metallic thin film layer, is high, it will not be limited, but it is preferred as total light transmittance that surface resistivity is below 10ohms / ** not less than 70%. For example, the thin film etc. which consist of an alloy of an Ag film or Ag, and other metal are mentioned. As other metal, Au, Cu, aluminum, nickel, Cr, Ti, Si, Sn, In, Pd, Pt, etc. are mentioned, for example. Especially, Ag-Au alloy from a point of improvement in the endurance by an alloy state being stable and conductivity and Ag-Cu alloy are preferred. From a point of the prevention from migration of Ag, an Ag-Pd alloy is preferred. The presentation of Ag in the alloy concerned of more than 60 atom % is [more than 50 atom in thin film layer % from a point of an optical property] the range of 70-100 atom % more preferably.

[0020]The thickness of the metallic thin film layer concerned is 50A - 200A. Thickness will serve as island-shape structure with a discontinuous thin film in less than 50A, electrical conductivity is low, if it exceeds 200 A on the other hand, it will become a strong film of metallic luster and reflectance will become high suddenly.

[0021]Although publicly known methods, such as PVD (physical vapor deposition), such as sputtering process, a vacuum deposition method, and the ion plating method, can be used as a method of forming a metallic thin film layer, for example, In order to form stably a film as thin as 50A - 200 A, the forming-membranes method by a high energy particle like sputtering process is preferred. Especially in the case of the thin film forming of an alloy, the homogeneous viewpoint of a presentation and thickness to sputtering process is preferred.

[0022]The (B) layer used for this invention, i.e., a transparent electric conduction thin film layer, is a conductive thin film which has an oxide of the metal more than a kind chosen from the group which consists of In, Sn, Cd, Zn, aluminum, and Sb, and total light

transmittance is not less than 80%. There is a tendency for the total light transmittance as the whole laminated film to be less than 65% in the total light transmittance concerned being less than 80%. It is 85 to 95% of range preferably. The total light transmittance concerned can be adjusted with a presentation, thickness, etc. of a transparent electric conduction thin film layer.

[0023]As for the thickness of a transparent electric conduction thin film layer, not less than 50Å is more preferred than the manifestation of the electrical conductivity, and the range of it is 200-3000 Å still more preferably not less than 150Å more preferably. As a method of forming a transparent electric conduction thin film, publicly known methods, such as a thin-film-forming method in the inside of high vacuums, such as PVD (physical vapor deposition), such as sputtering process, a vacuum deposition method, and the ion plating method, and a CVD method (chemical vapor deposition), are used, for example.

[0024]The (C) layer used for this invention, i.e., a transparent gas barrier thin film layer, For the purpose of preventing the oxidation which is the cause of a fall of the electrical conductivity of a metallic thin film layer, and translucency, Although what is necessary is just a very low thing of permeability, such as oxygen and a steam, as an oxygen permeability coefficient, it is [below $5 \text{ cc/atm} \cdot \text{m}^2$ and day] preferred that it is below 5 g/m^2 and day as a water-vapor-permeation coefficient.

[0025]The concrete composition of a transparent gas barrier thin film layer has an oxide film of the metal more than a kind chosen from the group which consists of Mg, Ca, aluminum, Si, Ti, Zr, and Ce. The total light transmittance of this transparent gas barrier thin film layer is not less than 80%. There is a tendency for the total light transmittance as the whole laminated film to be less than 65% in the total light transmittance concerned being less than 80%. It is 85 to 95% of range preferably. The total light transmittance concerned can be adjusted with a presentation, thickness, etc. of a transparent gas barrier thin film layer.

[0026]Here, according to JIS K7126, an oxygen permeability coefficient is measured in the measurement temperature of 25 **, and 0% of relative humidity RH by the oxygen transmittance measuring device by modern conte RORUZU (OX-TRAN100 type), and can be adjusted with the presentation of a transparent gas barrier thin film layer, thickness, etc. According to JIS K7129, a water-vapor-permeation coefficient is measured at the measurement temperature of 40 ** by the water-vapor-permeation degree measuring device by RISSHI (L80-4000 type), and can be adjusted with a presentation, thickness, etc. of a transparent gas barrier thin film layer.

[0027]As for the thickness of a transparent gas barrier thin film layer, not less than 100Å is more preferred than the manifestation of the GASUBARIA nature, and the range of it is 150-500 Å still more preferably not less than 150Å more preferably. As a method of forming a transparent gas barrier thin film layer, publicly known methods, such as a thin-film-forming method in the inside of high vacuums, such as PVD (physical vapor deposition), such as sputtering process, a vacuum deposition method, and the ion plating method, and a CVD method (chemical vapor deposition), are used, for example. What is necessary is here, to

perform membrane formation of the (C) layer, for example, applying masking to some or all of a peripheral edge, to exfoliate and just to perform masking, before forming the following layer when the peripheral shape of the (C) layer is smaller than the peripheral shape of the (A) layer.

[0028]The transparent high polymer film used for this invention will not be limited especially if it has the mechanical strength which bears transparence and a membrane formation process, and heat resistance, for example, films, such as polyester system resin, polyolefin system resin, polysulfone system resin, and polystyrene, are mentioned. As polyester system resin, amorphous cyclic polyolefine etc. are mentioned as polyolefin system resin, and, specifically, polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate, polycarbonate, etc. are mentioned for polyether sulphone etc. as polysulfone system resin. Especially, a PET film is preferably used from the balance of the characteristics (transparency, mechanical strength, etc.) and a price.

[0029]The transparence in this transparent high polymer film means that the total light transmittance is not less than 85%. There is a tendency which lowers the total light transmittance as the whole laminated film as the total light transmittance concerned is less than 85%. It is 88 to 95% of range more preferably not less than 87%. The total light transmittance concerned can be adjusted with the presentation of a high polymer film, thickness, the forming-membranes method, etc.

[0030]As for the thickness of the transparent high polymer film concerned, 50-300 micrometers is preferred, and it is 100-200 micrometers more preferably.

[0031]This transparent high polymer film can be manufactured by the method of the very thing known.

[0032]These transparent high polymer films may provide the coated layer which may contain publicly known additive agents, such as colorant of the grade which does not spoil the mechanical properties (for example, shock resistance, flexibility, etc.) and optical property, an ultraviolet ray absorbent, stabilizer, a plasticizer, and coloring matter, and contains them by a publicly known method. When using as an electromagnetic wave shielding filter of a plasma display especially, it is preferred to contain the coloring matter which absorbs the near infrared ray leading to malfunction of a remote control or infrared ray communication.

[0033]The above-mentioned transparent electric conduction film is used for the electromagnetic wave shielding filter of this invention. The electromagnetic wave shielding filter concerned Polycarbonate for the shock-proof improvement in a filter in addition to a transparent electric conduction film, It is preferred that the hard court film for prevention with an antireflection film [for the improvement in screen intensity by the various light filters (near-infrared cut-off filter) for water-white boards such as polymethylmethacrylate, and the prevention from remote control malfunction and reflectance reduction], non-glare treated membrane, and screen crack, etc. are given. Conductive paste printing of a periphery and an electric conduction metal tape can give a ground terminal, for example.

[0034]

[Example]Although this invention is explained in detail based on working example below, this invention is not limited to these working example. Each physical properties were measured as follows.

[Surface resistivity] Surface resistivity was measured using the resistivity meter (the Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make, RORESUTA and AP).

[0035][Total light transmittance and Hayes] Total light transmittance and Hayes were measured using the hazemeter (the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make, NDH-1001DP).

[0036][Electromagnetic wave shielding characteristic] Measurement of the electromagnetic wave shielding characteristic was measured about the electric field and the magnetic field using the spectrum analyzer (the ADVANTEST CORP. make, R3361A) and the shield box (the ADVANTEST CORP. make, TR17301A), respectively. The test frequency was performed at 1 MHz - 1 GHz.

[0037][Oxygen permeability coefficient] According to JIS K7126, it measured using the oxygen transmittance measuring device by modern conte RORUZU (OX-TRAN100 type) under the measurement temperature of 25 **, and the atmosphere of 0% of relative humidity RH.

[0038][Water-vapor-permeation coefficient] According to JIS K7129, it measured at the measurement temperature of 40 ** using the water-vapor-permeation degree measuring device by RISSHI (L80-4000 type).

[0039]100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated by DC magnetron sputtering as a (A) layer to the biaxial extension polyethylene terephthalate film board (working example 1300 mm in length, 210 mm in width, and 188 micrometers in thickness) (92% of total light transmittance). Next, the transparent conducting film (85% of total light transmittance) of 200-A tin oxide was laminated by high frequency magnetron sputtering as a (B) layer. Furthermore, 100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated like the aforementioned (A) layer as a (A) layer. The surface resistivity of this layered product was 2ohm/**. Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m² and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m² and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 55 dB.

[0040]100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated by DC magnetron sputtering as a (A) layer to the biaxial extension polyethylene terephthalate film

board (working example 2300 mm in length, 210 mm in width, and 188 micrometers in thickness) (92% of total light transmittance). Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, the transparent conducting film of 200-A tin oxide (85% of total light transmittance) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a (B) layer. 100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated for masking like the aforementioned (A) layer as peel-off and also a (A) layer. The surface resistivity of this layered product was 1ohm/**. Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m² and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m² and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 60 dB.

[0041]100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated by DC magnetron sputtering as a (A) layer to the biaxial extension polyethylene terephthalate film board (working example 3300 mm in length, 210 mm in width, and 188 micrometers in thickness) (92% of total light transmittance). Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) The transparent conducting film of a 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m² and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m² and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. 100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated for masking like the aforementioned (A) layer as peel-off and a (A) layer. The surface resistivity of this layered product was 5ohm/**. Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m² and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m² and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. The total light transmittance of the obtained layered product was 75%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 75%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0042]To a biaxial extension polyethylene terephthalate film board (working example 4300 mm in length, 210 mm in width, and 188 micrometers in thickness) (92% of total light transmittance). (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m² and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m² and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. Next, as a (A)

layer, 100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated by DC magnetron sputtering. Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m^2 and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m^2 and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. 100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated for masking like the aforementioned (A) layer as peel-off and a (A) layer. The surface resistivity of this layered product was $20 \text{ ohm}/\square$. Next, after performing 10-mm-wide masking over the periphery perimeter, (C) A 200-A silicon dioxide (90% of total-light-transmittance and oxygen permeability coefficient 1 cc/atm-m^2 and day, water-vapor-permeation coefficient 1 g/m^2 and day) was laminated by high frequency magnetron sputtering as a layer. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 70%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0043]The layered product was produced like working example 2 except having changed all the (A) layers of working example 5 working example 2 into 60-A Ag metal thin film (90% of total light transmittance). The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was $10 \text{ ohm}/\square$. The total light transmittance of the obtained layered product was 85%, and Hayes was 1.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 83%, and Hayes was 1.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 45 dB.

[0044]The layered product was produced like working example 2 except having changed all the (A) layers of working example 6 working example 2 into 175-A Ag metal thin film (75% of total light transmittance). The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was $0.5 \text{ ohm}/\square$. The total light transmittance of the obtained layered product was 67%, and Hayes was 3.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 65%, and Hayes was 3.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 65 dB.

[0045]It is a 100-A Ag-Pd alloy thin film about all the (A) layers of working example 7 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [Ag:Pd(atomic ratio) =8:2 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was $5 \text{ ohm}/\square$. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours are 70%, Hayes is 2.0%, and it was changeless. The

earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0046]It is 100-A Ag-Au alloy thin film about all the (A) layers of working example 8 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [Ag: Au (atomic ratio) = 9:1 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 5ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 70%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0047]It is 100-A Ag-Cu alloy thin film about all the (A) layers of working example 9 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [Ag: Cu (atomic ratio) = 9:1 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 5ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 70%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0048]It is a 200-A ZnO-aluminum₂O₃ thin film about the (B) layer of working example 10 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [ZnO: aluminum₂O₃ (weight ratio) = 98:2 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 1ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 60 dB.

[0049]It is a 200-A SnO₂-Sb₂O₃ thin film about the (B) layer of working example 11 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [SnO₂: Sb₂O₃ (weight ratio) = 95:5 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 1ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 60 dB.

[0050]It is a 200-A In_2O_3 -ZnO thin film about the (B) layer of working example 12 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [In_2O_3 :ZnO(weight ratio) =80:20 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 1ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 60 dB.

[0051]It is a 200-A In_2O_3 - SnO_2 thin film about the (B) layer of working example 13 working example 2. The layered product was produced like working example 2 except having changed into [In_2O_3 : SnO_2 (weight ratio) =90:10 and 85% of total light transmittance]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 1ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 70%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 68%, and Hayes was 2.2%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 60 dB.

[0052]It is a 200-A aluminum $_2\text{O}_3$ - SiO_2 thin film about the (C) layer of working example 14 working example 3. The layered product was produced like working example 3 except having changed into [aluminum:Si(atomic ratio) =30:70, 95% of total-light-transmittance, and oxygen permeability coefficient 0.5 cc/atm- m^2 and day, water-vapor-permeation coefficient 0.5 g/ m^2 and day]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 5ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 75%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 75%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste. The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0053]It is a 200-A ZrO_2 - SiO_2 thin film about the (C) layer of working example 15 working example 3. The layered product was produced like working example 3 except having changed into [Zr:Si(atomic ratio) =1:1, 95% of total-light-transmittance, and oxygen permeability coefficient 0.5 cc/atm- m^2 and day, water-vapor-permeation coefficient 0.5 g/ m^2 and day]. The surface resistivity before silicon dioxide lamination of the outermost layer was 5ohm/**. The total light transmittance of the obtained layered product was 75%, and Hayes was 2.0%. 60 ** and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours were 75%, and Hayes was 2.0%. The earth wire was attached for masking of the periphery by peel-off and conductive paste.

The electromagnetic wave shielding characteristic was 50 dB.

[0054]100-A Ag metal thin film (85% of total light transmittance) was laminated by DC magnetron sputtering to the biaxial extension polyethylene terephthalate film board (comparative example 1300 mm in length, 210 mm in width, and 188 micrometers in thickness) (92% of total light transmittance). As for the surface resistivity of the obtained layered product, $5\text{ohm}/\square$, and total light transmittance was 1.5% 80%. The surface resistivity after neglecting this layered product to the constant temperature/humidity chamber of RH 60 % and 95% for 1000 hours was $100\text{ohms}/\square$ / more than $10\text{ohm}/\square$, total light transmittance is 50% or less, $5\text{ohm}/\square$ is not less than 10%, and discoloration of the Ag film according to oxidation also in appearance was seen.

[0055]It laminated like working example 1 except not laminating the (C) layer of comparative example 2 working example 1. The surface resistivity of this layered product was $2\text{ohm}/\square$. The total light transmittance of the obtained layered product was 75%, and $5\text{ohm}/\square$ was 2.0%. 60 % and the total light transmittance after neglecting it to the constant temperature/humidity chamber of RH 95% for 1000 hours are 55%, $5\text{ohm}/\square$ is 10%, and discoloration of the Ag film was seen also in appearance.

[0056]The layered product was produced like working example 2 except having changed all the (A) layers of comparative example 3 working example 2 into 30-A Ag metal thin film (92% of total light transmittance). The metallic thin film layer became a discontinuous island-shape structure, and sufficient conductivity did not come out (surface resistivity $\infty\text{ohm}/\square$ before silicon dioxide lamination of the outermost layer).

[0057]The layered product was produced like working example 2 except having changed all the (A) layers of comparative example 4 working example 2 into 300-A Ag metal thin film (2% or less of total light transmittance). The obtained layered product was an opaque total reflection film (1% or less of total light transmittance).

[0058]

[Effect of the Invention]According to this invention, the transparent electric conduction film which has the outstanding environmental stability especially translucency, and electrical conduction characteristics can be provided. Therefore, especially the transparent electric conduction film of this invention is useful as an electromagnetic wave shielding filter for plasma displays as an electromagnetic wave shielding filter.

[Translation done.]

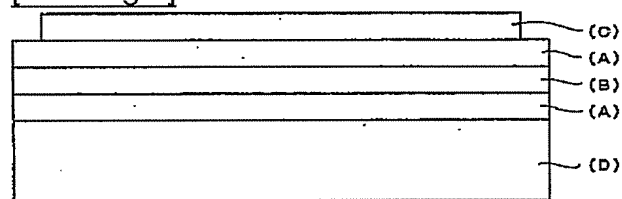
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

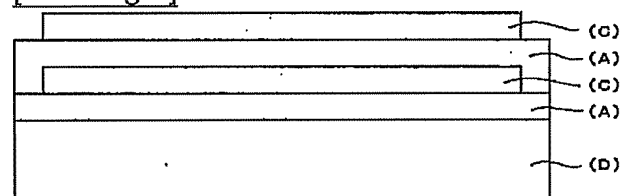
DRAWINGS

[Drawing 1]

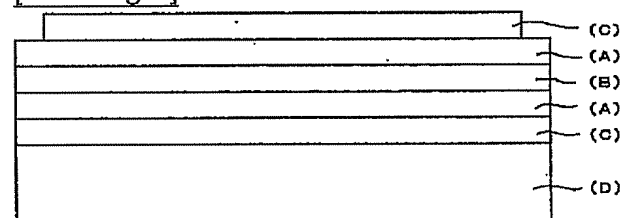


- (A) 金属薄膜
- (B) 透明導電薄膜
- (C) 透明ガスバリア薄膜
- (D) 透明高分子フィルム

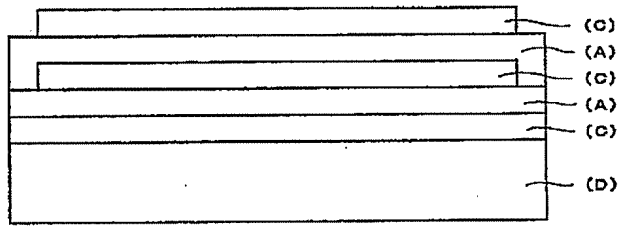
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]